Ueber einige
aromatische Verbindungen
mit
anorganischen Radicalen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
der
hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock
vorgelegt
von

Ignacy Rabinerson
aus Warschau.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für seinen vielfachen Rat und das wohlwollende Interesse, welches er mir bei den vorliegenden Untersuchungen zu teil werden liess, sowie für die gütige Ueberlassung des Arbeitsmaterials an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0163

Einleitung.

Während sich in den letzten Jahrzehnten die Arbeiten der Chemiker vorzugsweise auf dem Gebiete der rein organischen Verbindungen bewegten, gewinnen in neuerer Zeit die Untersuchungen, bei welchen man anorganische Elemente und ihre Radicale in dieselben einführen lernte, immer mehr an Ausdehnung. Besondere Beachtung wurde der letzten Körperklasse zugeteilt, als es an erfolgreichen Versuchen nicht fehlte, mittelst der organisch-anorganischen Verbindungen Aufschluss über die Constitution mancher anorganischer Körper zu erhalten. Ich will nur erinnern an die Synthese der phosphor-aromatischen Verbindungen, wodurch es A. Michaelis gelang die wahre Constitution der Verbindungen der Phosphorgruppe zu erklären.

Aber die anorganisch-organischen Verbindungen gaben auch Aufschluss über die Zusammensetzung vieler organischen Verbindungen, wobei ich beispielsweise nur die Untersuchung der Kakodylverbindungen erwähnen will, welche zur richtigen Constitution einer so wichtigen Verbindung wie es die Essigsäure ist führte.

Diese Erfolge hatten bewiesen, dass sämmtliche Arbeiten, die sich auf das Studium der organisch-anorganischen Verbindungen erstrecken, für alle Zweige der Chemie von grösster Bedeutung sind, namentlich aber für die theoretische Chemie.

Die Zahl der Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen und Metalloiden ist schon jetzt sehr gross und soweit unsere theoretischen Kenntnisse vorauszusehen erlauben, wird sich vermöge der Eigenschaft des Kohlenstoffs mit allen andern Elementen Verbindungen einzugehen, dieses Gebiet durch weitere Arbeiten mit der Zeit zu einem umfangreichen Theil der Chemie ausbilden.

Aus diesem Grunde erscheint es auch wünschenswert die anorganisch-organischen Verbindungen in den Lehrbüchern für sich zu behandeln, wie man didactischer Gründe wegen die organische von der anorganischen Chemie trennt, so dass sich dieses Gebiet als drittes vermittelndes zwischen die genannten grossen Abschnitte der reinen Chemie einschiebt.

Auch vorliegende Arbeit habe ich unternommen, um auf synthetischem Wege zu einigen neuen anorganisch-organischen Verbindungen zu gelangen.

Ich habe mich einerseits mit der Darstellung aromatischer Arsenverbindungen und zwar solcher der tertiären aromatischen Amine, anderseits mit der Einführung des Anisylrestes. $C_6H_4(OCH_3)$ in die Phosphor-, Bor- und Siliciumverbindungen beschäftigt und werde mir erlauben bei jedem Abschnitt zuvor die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppen, welche zu den von mir dargestellten Körpern in naher Beziehung stehen, einer kurzen Besprechung zu unterwerfen.

Ueber die Einwirkung von Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine.

Die bis jetzt bekannten aromatischen Arsenverbindungen lassen sich je nach ihrer Natur, nach drei Methoden darstellen, entweder durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat, oder nach der Reaction von Michaelis und Reese aus Arsenchlorür und halogenaromatischen Verbindungen bei Gegenwart von metallischem Natrium, oder auch vermittelst Arsenchlorürs und aromatischer Quecksilberverbindungen.

Die letzte Methode kam hauptsächlich zur Anwendung.

So gelang es im Jahre 1875 A. Michaelis auf diesem Wege Phenylarsenchlorür, die erste aromatische Arsenverbindung, herzustellen, welche das Ausgangsmaterial einer grossen Reihe wichtiger Körper wurde, die er zusammen mit La Coste in einer ganzen Reihe Abhandlungen später veröffentlichte.

Das genannte Chlorür lässt sich leicht durch Sodalösung in Phenylarsenoxyd überführen. Phenylarsenbromür und Jodür wird durch Einwirkung der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren auf Phenylarsenoxyd erhalten.

Phenylarsensulfid lässt sich darstellen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd.

Triphenylarsin ist am bequemsten darzustellen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Chlorbenzol.

Durch Reduction von Phenylarsenoxyd mittelst phosphoriger Säure stellten A. Michaelis und Schulte Arsenobenzol dar, eine Verbindung, in welcher Arsen dem Stickstoff sich stark nähert.

Nicht uninteressant schien es mir Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine einwirken zu lassen, um so zu stickstoffhaltigen Arsenverbindungen zu gelangen, welche den von Michaelis und Schenk durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf die genannten Amine erhaltenen analog sein mussten. Ich beschreibe im folgenden die Einzelheiten der Untersuchung.

I. Derivate des Dimethylanilins.

Dimethylamidophenylarsenoxyd, Arsenosodimethylanilin.

$$C_6H_4{<}^{AsO}_{N(CH_3)_2}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 15 gr. Dimethylanilin mit 25 gr. Arsenchlorür in einem Bechergläschen zusammengebracht, tüchtig durchgemischt und das Gemisch auf dem Wasserbade 15—20 Minuten erhitzt. Hierbei findet eine sehr grosse Wärmeentwicklung statt, die bei raschem Zusammengiessen sogar bis über 100° C. steigt; eine Salzsäureentwicklung konnte nicht wahrgenommen werden.

Das Einwirkungsproduct bildet einen durchsichtigen dunkelgelben Syrup, der beim Erkalten so dick und zähe wird, dass er sich nicht mehr aus dem Gefässe ausgiessen lässt. — Schon nach einigen Stunden kann man im Innern der dicken Masse eine merkwürdige grüngelbe Krystallbildung bemerken, die langsam durch die ganze Masse sich vollzieht, wobei dieselbe ihre Durchsichtigkeit verliert.

Zur Isolierung der entstandenen Verbindung wurde das noch dickflüssige Einwirkungsproduct in ungefähr 700 cc. kaltes Wasser gebracht und mit einem Glasstab so lange umgerührt bis alles vollständig in Lösung gegangen war. Die wässrige Lösung verändert hierbei ihre Farbe nicht, nimmt aber einen ganz charakteristischen intensiv stechenden Geruch an, auch scheiden sich gewöhnlich Spuren arseniger Säure aus, von welcher es zweckmässig ist abzufiltrieren.

Die so erhaltene klare Lösung wurde mit einem sehr grossen Ueberschuss roher conc. Natronlauge versetzt, bis der reichlich ausgeschiedene Niederschlag wieder in Lösung gegangen war und dann durch Leinwand filtriert. — Der hier zurückbleibende Rückstand stellt eine weisse pulvrige Masse dar, die neben der etwas tertiären Arsendimethylanilinverbindung hauptsächlich aus Arseniger Säure besteht. Das stark alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und aus der so erhaltenen hellgrün gefärbten sauren Lösung vorsichtig mit Sodalösung Dimethylanilinarsenoxyd ausgefällt. Die letzt genannten Operationen müssen unter Abkühlung vorgenommen werden. Der Vorgang bei diesen Umsetzungen ist folgender:

I. $C_6H_4HN(CH_3)_2 + AsCl_2 \cdot Cl = C_6H_4 < \begin{matrix} AsCl_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}, HCl$

II. $C_6H_4 < \begin{matrix} AsCl_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}, HCl + 3\,NaOH = C_6H_4 < \begin{matrix} AsO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} + 3\,NaCl + 2\,H_2O$

III. $C_6H_4 < \begin{matrix} AsO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} + 3\,HCl = C_6H_4 < \begin{matrix} AsCl_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}, HCl + H_2O$

IV. $2\,C_6H_4 < \begin{matrix} AsCl_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}, HCl + 3\,CO_3Na_2 = 2\,C_6H_4 < \begin{matrix} AsO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} + 6\,NaCl + 3\,CO_2 + H_2O.$

Das als schwach gelb gefärbte Masse ausgeschiedene Dimethylanilinarsenoxyd wurde mit Wasser behandelt und durch wiederholtes Auswaschen als ein weisses feines Pulver erhalten.

Eine vollständige Analyse der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,347 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,577 CO_2 und 0,1565 H_2O.

II. 0,3495 gr. Substanz lieferten 19,6 cc. N. bei 11 ° C. und 762 mm. Druck.

III. Die Arsenbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130 ° C. mehrere Stunden erhitzt, das Brom verdampft und die filtrierte klare Lösung mit Magnesiamischung und Ammoniak versetzt. Das ausgeschiedene arsensaure Ammonium-Magnesium wurde nach 12 Stunden abfiltriert, getrocknet, im Rose'schen Tiegel im Sauerstoffstrom geglüht und als pyroarsensaures Magnesium gewogen. 0,596 gr. Substanz gaben 0,4352 $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet für $C_6H_4<^{AsO}_{N(CH_3)_2}$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,79	45,35
H	4,74	5,00
N	6,64	6,71
As	35,55	35,33
O	7,58	7,58
	100,00	99,96.

Das Dimethylanilinarsenoxyd oder richtiger aber weitläufiger das Dimethylamidophenylarsenoxyd bildet ein weisses Pulver, sehr leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es verhält sich seiner Methylamingruppe zufolge als Base und ist deshalb sehr leicht löslich in verdünnten Säuren; aus welcher Lösung es durch kohlensaure Alkalien wieder ausgeschieden wird. Aetzende Alkalien im grossen Ueberschuss zugesetzt lösen die Verbindung wieder auf, da dieselbe durch den Rest AsO der arsenigen Säuren auch schwach saure Eigenschaften besitzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 75 °.

Chlorhydrat des Dimethylamidophenylarsenchlorürs.

$$C_6H_4<^{AsCl_2}_{N(CH_3)_2}, HCl.$$

Löst man Dimethylamidophenylarsenoxyd in so viel verdünnter Salzsäure, als noch eine Lösung stattfindet, so fällt durch Zusatz von conc. Salzsäure nach einigen Minuten das Chlorid in schönen weissen Kryställchen aus.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,7314 gr. Substanz lieferten 1,0318 AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	35,20	34,89.

Das Chlorhydrat des Dimethylamidophenylarsenchlorürs bildet weisse feine Nadeln, die bei 116° C. zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol. Schwefelwasserstoff fällt aus der wässerigen Lösung das Sulfür aus, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}AsCl_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}, HCl + H_2S = 3\,HCl + C_6H_4{<}\begin{matrix}AsS\\N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Bromhydrat des Dimethylamidophenylarsenbromürs.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}AsBr_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}, HBr.$$

Dimethylamidophenylarsenoxyd wird von conc. Bromwasserstoffsäure sehr leicht aufgelöst. Ist die Lösung genügend concentriert so erstarrt sie bald zu einem festen Krystallbrei, indem sich das Bromhydrat $C_6H_4\begin{matrix}AsBr_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}HBr$ ausscheidet.

Die Krystalle wurden abgepresst, in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, wodurch sich das Salz als weisses krystallinisches Pulver ausschied, das bei 118–120° schmilzt.

Brombestimmung.

0,3496 gr. Substanz lieferten 0,4524 AgBr.

Berechnet:		Gefunden:
Br	55,04	55,06.

Versetzt man eine alkoholische oder wässerige Lösung des Chlorürs mit einer Jodkaliumlösung, so fällt direct in reichlicher Menge ein gelber Niederschlag aus. Beim Trocknen nimmt derselbe eine tief rote Farbe an.

Das Oxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst, bildet eine gelbe teigige Masse, welche sich in Alkohol mit roter Farbe löst und durch Aether als gelbes Pulver ausgefällt wird. Im Exsiccator getrocknet nimmt auch diese Blutfarbe an und verschmiert bei längerem Stehen. Diese Verbindung bestand unzweifelhaft aus dem Jodhydrat $C_6H_4\overset{AsJ_2}{\underset{N(CH_3)_2}{}}$, HJ konnte aber im analysenreinen Zustande nicht erhalten werden.

Dimethylamidophenylarsensulfür.

$$C_6H_4<\overset{N(CH_3)_2}{\underset{AsS}{}}.$$

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Dimethylamidophenylarsenoxyds scheidet sich das entsprechende Sulfür direct als fein körniger weisser Niederschlag aus. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich, so dass diese Ausscheidung auch schon beim Stehen der Lösung des Oxyds in einem Raum, dessen Luft Schwefelwasserstoff enthält, vor sich geht. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert, wodurch die Verbindung in feinen weissen Nadeln erhalten wurde, welche bei 187 ° schmelzen. Das Sulfür ist unlöslich in Alkalien und heissem Wasser. In kalter Salzsäure löst es sich unzersetzt, während es durch heisse

Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Chlorid übergeführt wird und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}AsS\\N(CH_3)_2\end{matrix} + 3\,HCl = C_6H_4\begin{matrix}AsCl_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}, HCl + H_2S.$$

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit Brom und Wasser in zugeschmolzenem Rohr auf 160° erhitzt.

0,1495 gr. Substanz gab 0,1566 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 14,09	14,38.

Hexamethyltriamidotriphenylarsin, tertiäres Arsendimethylanilin.

$$\{C_6H_4N(CH_3)_2\}_3As.$$

15 gr. Dimethylanilin wurden mit 25 gr. Arsenchlorür zusammengebracht und (ohne zu erwärmen) bis zum Erkalten stehen gelassen. Die dann dick und syrupartig gewordene Masse löst sich bei fortwährendem Umrühren vollständig in Wasser auf und enthält neben etwas Dimethylamidophenylarsenoxyd hauptsächlich das salzsaure Salz des Hexamethyltriamidotriphenylarsins. Man filtriert die Lösung von etwas ausgeschiedener Arsenigsäure und versetzt das Filtrat unter sorgfältigem Abkühlen mit conc. Natronlauge im grossen Ueberschuss. In die stark alkalische Lösung geht die hier nur in geringer Menge gebildete primäre Verbindung, während die tertiäre ungelöst bleibt.

Die filtrierte, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Substanz löst sich leicht in Chloroform,

aus welcher Lösung sie durch Alkohol in schönen Krystallen ausgeschieden wird.

Die Analyse der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,3335 gr. Substanz lieferte 0,814 gr. CO_2 und 0,2105 gr. H_2O.

II. 0,2985 gr. Substanz lieferte 25,2 cc. N. bei 12 ° und 757 Barometerstand.

III. 0,5682 gr. Substanz lieferte 0,2001 $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:
C	66,22	66,56
H	6,88	6,89
N	9,66	9,98
As	17,24	17,03
	100,00	100,46.

Das Hexamethyltriamidotriphenylarsin stellt, aus heissem Alkohol krystallisiert, weisse lange Nadeln dar, die bei 240 ° schmelzen. Unlöslich in heissen Alkalien und heissem Wasser. Löslich in verdünnten Säuren, aus welcher Lösung es durch Alkalien wieder ausgeschieden wird.

Tetramethyldiamidoarsenobenzol, Arsenodimethylanilin.

$(CH_3)_2NC_6H_4As : AsC_6H_4N(CH_3)_2$.

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des Dimethylamidophenylarsenoxyds durch nascierenden Wasserstoff, nach der Gleichung:

$2(CH_3)_2NC_6H_4AsO + 2\,H_2 : (CH_3)_2NC_6H_4As : AsC_6H_4N(CH)_2 + 2\,H_2O$.

Als Reductionsmittel eignet sich hier am besten Natriumamalgam.

Die alkoholische Lösung der genannten primären Arsenverbindung des Dimethylanilins wurde mit überschüssigem Natriumamalgam allmählich in kleinen Portionen versetzt. Die Reduction kann durch öfter wiederholtes schwaches Erhitzen durch Schütteln beschleunigt werden.

Nach kurzer Zeit kann man schon die Ausscheidung des Reductionsproducts in Form eines schweren körnigen Pulvers bemerken.

Das nach 12 Stunden ausgeschiedene gesammte Product wurde mit viel Wasser behandelt, um es von dem gebildeten kohlensauren Natrium zu befreien, dann filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene rohe Product löste ich in Chloroform und versetzte die eventuell conc. Lösung mit Alkohol, wobei das reine Arsenodimethylanilin als gelbes körnig krystallinisches Pulver ausfällt, welches bei 202 ° schmilzt. Es ist unlöslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und heissen Alkalien, löslich in Chloroform und in verdünnten Säuren.

Eine vollständige Analyse der neben Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2918 gr. Substanz lieferte 0,5238 CO_2 und 0,1434 H_2O.

II. 0,2058 gr. Substanz lieferte 12,4 cc. N bei 10 ° und 752 mm. Druck.

III. 0,4974 gr. Substanz lieferte 0,3914 $Mg_2As_2O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,23	48,96
H	5,13	5,45
N	7,18	7,13
As	38,46	38,08
	100,00	99,62.

Mit conc. Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr auf 150° mehrere Stunden im Schiessofen erhitzt, wurde die Verbindung unter Abscheidung von metallischem Arsen vollkommen zersetzt. Die Untersuchung des Rohrinhalts ergab, dass sich ausserdem Dimethylanilin und Arsenchlorür gebildet hatten und so die Einwirkung der Salzsäure nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$3\,N(CH_3)_2C_6H_4As : AsC_6H_4N(CH_3)_2 + 6\,HCl$$
$$= 6\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,AsCl_3 + 2\,As_2.$$

II. Derivate des Diaethylanilins.

Beim Zusammenbringen von Diaethylanilin mit Arsenchlorür geht eine ganz ähnliche Reaction vor sich, wie beim Zusammenbringen mit Dimethylanilin. Auch habe ich ganz dieselben Gewichtsverhältnisse angewandt. Zu bemerken ist jedoch, dass die tertiäre Arsenverbindung des Diaethylanilins $As\{C_6H_5N(C_2H_5)_2\}_3$, sei es, dass ich das Reactionsproduct erhitzt oder kalt behandelte, nicht wie oben zu erhalten war. Da die einzelnen Diaethylanilin-

derivate genau wie die Dimethylanilinverbindungen dargestellt wurden, so will ich mich hier nur auf die Beschreibung der einzelnen Verbindungen selbst beschränken.

Diaethylamidophenylarsenoxyd.

$$C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\AsO\end{matrix}.$$

Die Verbindung stellt ein hellgelbes bei 58° schmelzendes Pulver dar, das sich in heissem Alkohol und in verdünnten mineralischen Säuren leicht löst.

Die Analyse der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

I. 0,3544 gr. Substanz lieferte 0,6481 CO_2 und 0,1962 H_2O.

II. 0,3076 gr. Substanz lieferte 0,5610 CO_2 und 0,1709 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:			
C	50,23	I.	49,87	II.	49,74
H	5,86		6,15		6,17.

Chlorhydrat des Diaethylamidophenylarsenchlorürs.

$$C_6H_4<\begin{matrix}AsCl_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}, HCl.$$

Schneeweisse feine Nadeln, die ausserordentlich leicht in Wasser löslich sind. Schmelzpunkt 139°.

Chlorbestimmung:

0,3316 gr. Substanz lieferte 0,4280 AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	32,22	31,93.

Diaethylamidophenylarsensulfür.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}AsS\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Weisse Nadeln, die bei 155° schmelzen. Sind sehr leicht in Chloroform löslich, dagegen unlöslich in Alkohol.

Schwefelbestimmung:

0,2039 gr. Substanz gab 0,1918 $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	12,55	12,91.

Tetraaethyldiamidoarsenobenzol.

$(C_2H_5)_2NC_6H_4As : AsC_6H_4N(C_2H_5)_2$.

Stellt ein körniges gelbes krystallinisches Pulver dar, welches bei 180° schmilzt. Leicht löslich in Chloroform, dagegen unlöslich in Alkohol.

Arsenbestimmung:

0,6034 gr. Substanz lieferte 0,4154 $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:
As	33,63	33,32.

Ueber die Einwirkung einiger anorganischen Chloride auf Anisol.

Zum Aufbau der organisch-anorganischen Verbindungen haben sich die aromatischen Quecksilberverbindungen als besonders wichtig erwiesen, weil bis jetzt nur wenig metallaromatische Verbindungen vorhanden sind, die sich so leicht mit anorganischen Chloriden umsetzen, wie es bei den Quecksilberverbindungen der Fall ist. Daher schien es mir am geeignetsten zur Einführung der Radicale PCl_2, $SiCl_3$ und BCl_2 in's Anisol, von einer Quecksilberverbindung desselben auszugehen.

---

p.-Quecksilberdianisyl.

$Hg(C_6H_4OCH_3)_2$.

Die Verbindung wird ganz wie Quecksilberdiphenyl unter Anwendung von p.-Bromanisol erhalten. 100 gr. des letzteren, das, wie früher von A. Michaelis und Weitz angegeben, dargestellt und nach der Destillation durch Waschen mit wässrigem kohlensauren Natrium und Trocknen gereinigt war, wurden mit 80 gr. Steinkohlentheerxylol vermischt, mit $^1/_{10}$ Volumen Essigäther versetzt und das Ganze mit $1^1/_2$procentigem Natriumamalgam, welches die doppelte der berechneten

Menge Natrium enthielt, 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Oelbad auf 160° erhitzt.

Die Ausscheidung fester Producte ist schon nach einer Stunde bemerkbar, zweckmässig ist es, den Kolben öfters umzuschütteln und in Intervallen von 8 Stunden noch etwas Essigester hinzuzufügen.

Der nach dem Erkalten vollständig zu einem Kuchen erstarrte Kolbeninhalt lässt sich durch Abgiessen vollständig vom Quecksilber trennen.

Zur Isolierung des Quecksilberanisyls zieht man die im Kolben zurückbleibende Masse wiederholt mit heissem Benzol aus und destilliert das Filtrat aus dem Wasserbade zum Theil ab.

Die Quecksilberverbindung krystallisiert dann in durchsichtigen Nadeln aus, die nach dem Abwaschen mit Petroleumäther und Trocknen eine weisse verfilzte Masse bilden.

Die Mutterlaugen werden durch weitere Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck concentriert und liefern noch reichliche Mengen Quecksilberanisyl. Aus 200 gr. Bromanisol erhielt ich etwa 80—90 gr. der reinen Verbindung.

Die durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3322 gr. Substanz lieferte 0,4930 CO_2 und 0,1092 H_2O.

0,5196 gr. Substanz lieferte 0,2900 HgS.

Berechnet:		Gefunden:
C	40,57	40,47
H	3,38	3,65
Hg	48,30	48,11.

Das Quecksilberdianisyl bildet weisse feine Nadeln, die bei 202° schmelzen, bei stärkerem vor-

sichtigen Erhitzen unzersetzt sublimieren und sich in kaltem Benzol mässig, in heissem leicht lösen und ebenso in kaltem Chloroform leicht löslich sind, während Alkohol die Verbindung weniger leicht aufnimmt. Erhitzt man Quecksilberanisyl längere Zeit mit Salzsäure, so zerfällt es völlig in Anisol und Quecksilberchlorid.

Die Halogenderivate des Quecksilberanisyls werden leicht durch Vermischen alkoholischer Lösungen desselben mit ebensolchen von Quecksilberhalogenverbindungen erhalten und schieden sich sofort krystallinisch aus.

Quecksilberanisylchlorid.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_3\\HgCl\end{matrix}.$$

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in heissem Benzol, leichter in Chloroform, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 239 °.

Chlorbestimmung:

0,4084 gr. Substanz lieferte 0,1662 gr. AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	10,36	10,07.

Quecksilberanisylbromid.

$$Hg{<}\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\Br\end{matrix}.$$

Gleicht der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 187 °.

Brombestimmung:

0,4616 gr. Substanz lieferte 0,2216 gr. AgBr.

Berechnet:		Gefunden:
Br	20,67	20,43.

Quecksilberanisyliodid.

$$Hg<\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\J\end{matrix}.$$

Bildet ebenfalis farblose, perlmutterglänzende Blättchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid. Schmelzpunkt 227 °.

Jodbestimmung:

0,5768 gr. Substanz lieferte 0,3100 AgJ.

Berechnet:		Gefunden:
J	29,26	29,04.

Quecksilberanisylacetat.

$$Hg<\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\O\cdot C_2H_3O\end{matrix}.$$

Scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Quecksilberdianisyl in Eisessig aus und krystallisiert aus Alkohol in Nadeln.

Die Analyse ergab:

0,3018 gr. Substanz lieferte 0,3266 CO_2 und 0,0794 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C	29,508	29,51
H	2,73	2,92.

Das Acetat schmilzt bei 176,5 °, ist auch etwas in heissem Wasser löslich und giebt beim Behandeln mit Salzsäure das Chlorid. Aus der wässerigen neutral reagirenden Lösung krystallisiert es in feinen Nadeln.

Quecksilberanisyloxyd.

$$O<\begin{matrix}HgC_4H_6OCH_3\\HgC_4H_6OCH_3\end{matrix}$$

Sämmtliche oben beschriebene Halogenverbindungen lösen sich leicht beim Erhitzen mit wässrigem kohlensaurem Natrium; beim Erkalten scheidet sich ein weisses Pulver aus, das sich durch nochmalige Behandlung mit kohlensaurem Natrium leicht halogenfrei erhalten lässt. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus warmem Alkohol erhält man leicht ganz weisse, feine Nädelchen, die sich als reines Quecksilberanisyloxyd von oben angegebener Formel ergaben. Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0,3638 gr. Substanz lieferte 0,3536 CO_2 und 0,0880 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,66	26,50
H	2,22	2,68.

Ein Hydroxyd würde nur 25,92 % Kohlenstoff liefern.

Das Quecksilberanisyloxyd schmilzt bei 177 °, ist in Wasser nur sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und in heissem, wässrigem Natriumcarbonat.

Die Lösung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Es unterscheidet sich

also wesentlich von dem von Otto aus Quecksilberphenyl- und Silberoxyd dargestellten Quecksilberphenylhydroxyd, das leicht löslich in Wasser ist und begierig in das Carbonat übergeht. Ich erinnere übrigens daran, dass das Quecksilberoxyd nur als solches und nicht als Hydroxyd bekannt ist.

Ich will noch hier einige aromatische Quecksilberhalogenverbindungen erwähnen, die ich gelegentlich der Einwirkung von Quecksilberdimethylanilin auf anorganische Chloride erhalten habe.

Quecksilberdimethylanilinchlorid.

$$ClHgC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Durch Erwärmen einer Lösung von Quecksilberdimethylanilin in Salzsäure wird die Verbindung vollständig in Dimethylanilin und Quecksilberchlorid zersetzt. Schüttelt man jedoch eine Lösung der genannten Verbindung in Benzol mit Salzsäure so spaltet sich nur ein Dimethylanilinrest ab und es entsteht Quecksilberdimethylanilinchlorid, das sich, als in Benzol schwer löslich zum grössten Teil in weissen Blättchen abscheidet. Diese Methode ist jedoch unsicher, da das Quecksilberdimethylanilin leicht weiter verändert wird. Viel leichter erhält man das genannte Chlorid, wenn man alkoholische Lösungen von Quecksilberdimethylanilin und von Quecksilberchlorid vermischt:

$$Hg(C_6H_4N[CH_3]_2)_2 + HgCl_2 = 2\,Hg{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}.$$

Die Verbindung scheidet sich sogleich in weissen perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in Alkohol fast unlöslich, etwas mehr in Benzol, am besten in Chloroform löslich sind. Sie schmelzen bei 225° unter Rotfärbung und Zersetzung und lösen sich in kalter verdünnter Salzsäure unverändert, so dass das Chlorid mit Natriumcarbonat wieder ausgefällt werden kann, zersetzen sich aber beim Erwärmen der Lösung unter Bildung von Dimethylanilin und Quecksilberchlorid.

Die Analyse ergab:

0,4438 gr. Substanz lieferten 0,1757 Chlorsilber.

0,3234 gr. Substanz lieferten 11,9 cc. N bei 14° und 746 mm. Druck.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	9,98	9,79
N	3,94	4,24.

Quecksilberdimethylanilinbromid.

$$Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{Br}$$

Wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist derselben sehr ähnlich. Schmelzpunkt 226°.

0,3628 gr. Substanz lieferten 0,1671 AgBr.

0,3138 gr. Substanz lieferten 9,5 N cc. bei 12° und 750 mm. Druck.

Berechnet:		Gefunden:
Br	19,95	19,60
N	3,49	3,55.

Quecksilberdimethylanilinjodid.

$$Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{J}.$$

Die Verbindung wird wie das Chlorid dargestellt und bildet farblose bei 195° unter Zersetzung schmelzende Blättchen.

0,5346 gr. Substanz gaben 0,2790 gr. AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 28,41	28,18.

— — —

Ein Quecksilberdimethylanilinacetat (entsprechend dem von Otto dargestellten Quecksilberphenylacetat) lässt sich nicht erhalten, indem sich das Quecksilberdimethylanilin beim Erwärmen mit Eisessig unter starker Grünfärbung des letzteren und unter Abscheidung von essigsaurem Quecksilberoxydul zersetzt.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdianisyl.

20 gr. Quecksilberdianisyl wurden mit der doppelten der berechneten Menge reinem bei 76—78° siedenden Phosphortrichlorid in zugeschmolzenem Rohr auf 180—200° 6—8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte dss Rohr beim Abbrechen der Spitze keinen Druck.

Der Rohrinhalt wurde mit überschüssigem Phosphorchlorür ausgezogen, möglichst schnell filtriert und vom Phosphorchlorür abdestilliert. Das rohe Oxymethylphosphenylchlorid stellte eine dunkle, braune, schwach rauchende Flüssigkeit dar, von keinem unangenehmen Geruch, wie es bekanntlich Phosphenylchlorid besitzt.

Der pulvrige beim Ausziehen hinterbliebene Rückstand ergab sich bei näherer Untersuchung als Quecksilberchlorid, daher verlief die Einwirkung nach folgender Gleichung:

$$Hg(C_6H_4OCH_3)_2 + 2\,PCl_3 = HgCl_2 + 2\,P\begin{<}{Cl \\ Cl \\ C_6H_4OCH_3}.$$

Es war also vollständige Umsetzung eingetreten, so dass sich kein Quecksilberanisylchlorid gebildet hatte, was nach der Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür zu erwarten gewesen wäre.

Das von Phosphorchlorür befreite Chlorid wurde vorsichtig in kaltes Wasser eingetragen, wodurch es unter starker Erwärmung, heftigem Zischen und Aufspritzen zersetzt wurde.

Das gebildete Reactionproduct scheidet sich anfangs teilweise als Oel ab, das durch Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisierten aus der wässrigen Lösung prachtvolle asbestartige Nadeln aus. Durch wiederholte Krystallisation erhielt ich chlorfreie, weisse, haardünne Nadeln, die sich auf die ganze Länge der Krystallisirschaale ausschieden.

Eine vollständige Analyse, der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz ergab:

0,2576 gr. Substanz lieferte 0,4610 CO_2 und 0,1312 H_2O.

0,6070 gr. Substanz lieferte 0,348 gr. $Mg_2P_2O_7$.

Die Phosphorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich die abgewogene Substanz mit Soda und Salpeter sehr innig mischte und dieses Gemisch vorsichtig in kleinen Antheilen in einem glühenden Platintiegel eintrug, worin es ohne jedes Herausspritzen verbrennt.

Berechnet:		Gefunden:
C	48,84	48,81
H	5,23	5,65
P	18,02	18,16.

Die Daten der Analyse stimmen also auf die Formel $OPH<\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\OH\end{matrix}$, daher entspricht die Umsetzung mit Wasser, der des Phosphenylchlorids:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,HOH = 2\,HCl + C_6H_5PO_2H_2.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix} + 2\,HOH = 2\,HCl + C_6H_4P\begin{matrix}O\,CH_3\\O_2H_2\end{matrix}.$$

Die auf beschriebene Weise erhaltene Oxymethylphosphenyligesäure stellt weisse seidenglänzende asbestartige Nadeln dar, die sich leicht in warmem Wasser und ausserordentlich leicht in kaltem Alkohol lösen.

Die durch wiederholtes Umkrystallisieren absolut rein erhaltene Substanz zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, sondern derselbe variirte je nach der Ausführung der Bestimmung zwischen 79—89 °. Die Phosphenyligesäure zeigt beim Schmelzen dieselbe merkwürdige Eigenschaft und ihr Schmelzpunkt wurde nur auf ungefähr bei 70 ° C. festgestellt.

Beim schwachen Erwärmen einer ganz verdünnten Lösung von Anisylphosphorigersäure mit Quecksilberchlorid tritt eine reichliche Calomelausscheidung in Form eines schweren weissen Pulvers ein. Diese Reaction zeigt auch die phosphenylige Säure und wahrscheinlich erfolgt auch hier die Oxydation zu Oxymethylphosphenylsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OCH_3}_{P(OH)_2} + 2\,HgCl_2 + H_2O = C_6H_4{}^{OCH_3}_{PO(OH)_2} + Hg_2Cl_2 + 2\,HCl.$$

Erhitzt man die Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so wird letzteres reduciert, indem sich die Lösung bräunt und schliesslich unter Silberabscheidung schwarz wird. Mit Eisenchlorid zeigt die Säure eine ähnliche, aber schwächere Reaction wie die Phosphenyligesäure.

Die Säure für sich im Reagensglas erhitzt, zersetzt sich unter lebhafter Feuererscheinung und unter Bildung sehr unangenehm riechender Dämpfe, die wahrscheinlich aus Ansilylphosphin $C_6H_4{}^{OCH_3}_{PH_2}$ bestehen.

Oxymethylphosphenyligsaures Bleioxyd.

$$\left(C_6H_4{}^{OCH_3}_{PO_2H}\right)_2Pb.$$

Lässt sich bequem darstellen, indem man eine wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es scheidet sich direct ein dicker weisser Niederschlag in reichlicher Quantität aus. Derselbe löst sich in heisser Essigsäure, aus welcher Lösung beim Erkalten das Bleisalz in atlasglänzenden Schüppchen krystallisiert.

Die Analyse führte ich in der Weise aus, dass das Blei zuerst aus einer verdünnten essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, dies mit Salpetersäure in schwefelsaures Blei übergeführt und als solches gewogen wurde.

0,4352 gr. Substanz lieferte 0,2380 SO_4Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 37,59	37,30.

Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Quecksilberdianisyl.

Oxymethylphenylsiliciumchlorid.

$$Si\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\Cl_3\end{matrix}.$$

Quecksilberdianisyl mit einem Ueberschuss an Siliciumchlorid mehrere Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 130 ° erhitzt, zeigte nach dem Erkalten gar keine Veränderung. Erst als ich das Erhitzen auf 200—220 ° weiter steigerte, konnte man eine vor sich gegangene Einwirkung bemerken. Die Wände des Rohres waren mit schönen Krystallen des reichlich gebildeten Quecksilberanisylchlorids incrustiert, während am Boden desselben sich eine braun gefärbte Flüssigkeit befand. Das Rohr zeigte beim Abbrechen der Spitze keinen Druck. Der Inhalt desselben wurde mit wasserfreiem Aether (Benzol konnte ich hier nicht anwenden, weil Quecksilberanisylchlorid darin löslich ist) so lange behandelt, bis der letzte ätherische Auszug nicht mehr gefärbt war. Alsdann wurde möglichst schnell filtriert, vom Aether abdestilliert und die restierende dunkelbraune Flüssigkeit einer Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Anfangs ging etwas Aether und Siliciumchlorid über, alsdann stieg das Thermometer auf 220 °, bei welcher Temperatur unter einem Druck

von 283 mm. eine nur schwach gefärbte Flüssigkeit überdestillierte.

Durch nochmalige Destillation erhielt ich das Chlorid als eine nur noch äusserst schwach gefärbte Flüssigkeit.

Zur Chlorbestimmung destillierte ich einige Tropfen in ein kleines, vorher gewogenes Stöpselröhrchen und brachte dasselbe in eine 300 cc. fassende gut schliessende Stöpselflasche, die zur Hälfte mit ganz reiner Natronlauge gefüllt war. Durch wiederholtes Schütteln wurde der Inhalt des Röhrchens mit dem Alkali in Berührung gebracht. Nach beendeter Reaction wurde der Flascheninhalt filtriert, mit heissem Wasser nachgespült und im Filtrat das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

0,2670 gr. Substanz lieferten 0,4804 AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	44,09	44,50.

Siliciumbestimmung nach der Methode von Polis

0,3402 gr. Substanz lieferte 0,1128 SiO_2.

0,1550 gr. Substanz lieferte 0,1890 CO_2 und 0,0536 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
Si	11,59	11,92
C	34,78	34,83
H	2,89	3,84.

Anisylsiliciumtrichlorid

$$Si\begin{<}C_6H_4OCH_3\\Cl\\Cl\\Cl\end{>}$$

ist eine wasserhelle specifisch schwere, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche dem Lichte ausgesetzt eine schwach dunkle Färbung annimmt. Sie raucht etwas an der Luft und besitzt einen schwach stechenden Geruch. Mit der Flamme in Berührung gebracht, brennt sie mit stark russender Flamme. Ueber Wasser gestellt erstarrt die Flüssigkeit allmählich zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, indem sich wahrscheinlich ein Oxychlorid bildet; mit Wasser in directer Berührung gebracht wird es unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung zersetzt. Es hinterblieb hierbei ein weisses Pulver, welches sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht auflöst. Eine Elementaranalyse dieser vorher gut ausgewaschenen und getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2420 gr. Substanz lieferte 0,4218 CO_2 und 0,1164 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,00	47,54
H	4,16	5,34.

Diesen Zahlen zufolge ist anzunehmen, dass eine Anisylsiliconsäure $C_6H_4{}^{OCH_3}_{SiO\cdot OH}$ unter teilweiser Zersetzung sich gebildet hat. Ich versuchte daher die Oxymethylsilicobenzoesäure nach einer Methode, die Ladenburg (Ann. d. Chem. u. Pharm. 173, 155) zur Synthese der Silicobenzoesäure eingeschlagen hat, darzustellen, indem ich das Anisylsiliciumtrichlorid vor-

sichtig in überschüssige verdünnte Ammoniaklösung eintropfen liess, worin es sich unter Erwärmung vollständig auflöste. Mit Aether geschüttelt, nahm derselbe eine gelbe Farbe an, und hinterliess nach Abheben und Verdunsten desselben einen braunrotgefärbten dicken Syrup, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft, eine harte Consistenz annahm. Die Masse löste sich leicht in Alkohol und nach Verdunsten desselben hinterblieb sie als feines graues Pulver, das sich in Natronlauge löste und durch Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Diese Säure besass wahrscheinlich einen höheren Grad von Reinheit als die wie oben angegeben erhaltene, doch war die Menge derselben für die Ausführung einer Analyse zu klein.

Die Ausbeuten an Anisylsiliciumtrichlorid sind sehr klein, da schon die theoretische Ausbeute in Folge der Bildung von Quecksilberanisylchlorid, wodurch die Hälfte der angewandten Quecksilberverbindung verloren geht, nur eine geringe ist, deshalb war ich auch gezwungen wegen Mangels an Material, das Studium der Siliciumanisylverbindungen für jetzt unterbrechen zu müssen.

Ueber die Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdianisyl.

Während von allen Metalloiden schon aromatische Verbindungen existieren und zum Teil eingehend untersucht sind, waren bis jetzt vom Bor nur wenige bekannt. Constantin Councler versuchte nach der Friedel-Craft'schen Reaction aromatische Borverbindungen darzustellen, aber dieselben führten ihn zu keinem positiven Resultat, erst A. Michaelis in Gemeinschaft mit P. Becker gelang es durch eine Methode, welche von ersterem zur Darstellung der organischen Verbindungen der Stickstoffgruppe als allgemein giltig erwiesen wurde, die ersten aromatischen Borverbindungen synthetisch herzustellen. Sie liessen Chlorbor auf organische Quecksilberverbindungen in zugeschmolzenen Röhren einwirken und erhielten so leicht aromatische Borchloride.

Bemerkenswerth ist es, dass diese Verbindungen erst bei hohen Temperaturen entstehen, während bei Anwendung des von mir dargestellten Quecksilberdianisyls die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und glatt vor sich geht.

Die oben genannten Chemiker erhielten durch einwirkenlassen von Chlorbor auf Quecksilberdiphenyl Phenylborchlorid, $C_6H_5BCl_2$, eine bei 175° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, welche mit

Feuchtigkeit der Luft, respective mit Wasser sich energisch zu $C_6H_5B(OH)_2$ umsetzte. Die so erhaltene Monophenylborsäure ist eine aus Wasser schön krystallisierende Substanz, welche bei 204° schmilzt. Diese obwohl schwache Säure bildet leicht mit Natron und mit Kalkhydrat schön krystallisierende neutrale Salze, während sie nur ein saures Silbersalz mit salpetersaurem Silber giebt.

Phenylboroxyd wurde durch Zersetzen der bei der Gewinnung des Phenylborchlorids über 200° übergehenden Flüssigkeit mit Wasser oder durch Entwässern der Phenylborsäure erhalten.

Monophenylborsäureaethyläther $B\leqslant^{C_6H_5}_{(OC_2H_5)_2}$ entsteht durch Eintragen von $C_6H_5BCl_2$ in absoluten Alkohol und bildet eine fruchtähnlich riechende bei 176° siedende Flüssigkeit. Auf ähnliche Weise erhält man aus Quecksilberditolyl Tolylborchlorid, eine bei gewöhnlicher Temperatur schmelzende und bei 200° siedende Substanz. Mit Wasser zersetzt liefert dieses Chlorid Monotolylborsäure, eine bei 240° schmelzende in Nadeln krystallisierte Verbindung.

Es sei hier noch erwähnt, dass Hugo Schiff*) einige nicht sicher festgestellte Borsäurephenylester durch Einwirkung von Borsäureanhyrid auf Phenol darstellte, eine Methode, die er zur Bestätigung der Angaben Ebelmens und Bouquet's über Borverbindungen der fetten Alkohole angewandt hatte.

Ferner hat Cannizaro**) durch Einwirkung von BFl_3 und B_2O_3 auf Benzylalkohol harzige Substanzen erhalten, die wahrscheinlich Benzyläther der Borsäure sind, aber nicht näher von ihm untersucht worden waren.

*) Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Spl. V. 202.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII. 113.

Zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung war es zuerst nötig eine grössere Quantität Borchlorid darzustellen, zu welchem Zweck man am besten vom amorphen Bor ausgeht.

Die ältere Darstellungsmethode des amorphen Bors von Wöhler, die bis vor kurzem noch allgemein im Gebrauch war, beruhte auf Zusammenschmelzen eines Gemenges pulverisierter wasserfreier Borsäure mit Natriumstückchen unter einer Kochsalzdecke, welches man am besten im Graphittiegel in einem Kohlenofen ausführt. Auf diese Weise wurde die Borsäure unter Bildung von viel borsaurem Natrium nur teilweise reduciert und man erhielt entsprechend wenig amorphes Bor, das nur durch langes Auswaschen völlig von den gebildeten Salzen zu trennen war. Eine bei weitem einfachere und ergiebigere Methode ist kürzlich von Gattermann*) beschrieben, welche auf der Reduction von Borax mittelst metallischem Magnesium bei Glühhitze beruht und zwar nicht reines amorphes Bor liefert, sondern ein Gemisch desselben mit Magnesiumsalzen, aber doch ein Product, das sich zur Darstellung von Chlorbor sehr gut verwenden lässt.

Zur Darstellung des amorphen Bors nach dieser Methode habe ich immer 100 gr. trocknen fein pulversierten Borax mit 50 gr. pulvrigem metallischem Magnesium in einer geräumigen Stöpselflasche durch wiederholtes Schütteln zu einem innigen Gemenge zusammengebracht. Diese Portion wurde in 4 hessische Tiegel von mittlerer Grösse verteilt und zwar so, dass bis zum Deckel nur noch ein kleiner Raum frei war, der bis zur Hälfte mit pulversiertem Borax angefüllt wurde.

*) Berichte d. d. chem. Ges. XXII. J. 195 a.

Der Deckel wurde mit Lehm festgeklebt und mindestens 24 Stunden an der Luft getrocknet. Man muss jede erschütternde Bewegung vermeiden und für aufrechte Stellung des Tiegels bis zum Eintragen in den Kohlenofen Sorge tragen.

Die gut getrockneten, in ihrem Beschlag nicht gerissenen Tiegel wurden im Kohlenofen erhitzt. Gewöhnlich liess ich den gefüllten Ofen herabbrennen, was immer $1^1/_2$—2 Stunden dauerte. Nach dem Erkalten stellte die obere Schicht des Tiegelinhalts eine geschmolzene steinfeste glänzende schwarze Masse dar, während der übrige Teil eine feine lockere, staubige, graue Masse bildete.

Das Reactionsproduct wurde jetzt nach vorherigem Zerreiben in einer Schale mit Wasser unter öfterem Umrühren auf directer Flamme erhitzt. Die pulvrige schwere Masse setzt sich schnell zu Boden, so dass sich die übergehende Flüssigkeit wiederholt leicht abgiessen lässt.

Bei 4maligem Wechseln und Kochen mit frischem Wasser kann man sicher sein, dass das Gemenge von allem unverändertem Borax befreit ist. Jetzt wird die ganze Masse in einen möglichst grossen Kolben gebracht und anfangs nur mit sehr stark verdünnter Salzsäure, dann mit concentrierter, zuletzt mit ganz concentrierter Säure andauernd erhitzt. Das anfängliche Behandeln mit verdünnter Salzsäure ist deshalb nötig, weil in der Masse noch unverdünntes Magnesiumpulver vorhanden ist und in Folge dessen bei directer Anwendung starker Salzsäure eine stürmische Gasentwicklung eintritt, durch welche der ganze Kolbeninhalt in einem Augenblick herausgeschleudert werden kann. Ausserdem muss man stets heisses Wasser bereithalten, um wenn beim Kochen mit Salzsäure starkes Schäumen hervortritt, dies sofort zusetzen zu können, wodurch

ein Uebersteigen der Kolbenflüssigkeit verhindert wird. Zuletzt bringt man die ganze Masse auf ein Saugfilter und wäscht mit heissem Wasser wiederholt bis zur Entfernung der Salzsäure aus. Wenn nötig, wird der mitunter klumpig zusammengeballte Rückstand noch gepulvert und anfangs auf dem Wasserbade, zuletzt im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene rohe Bor enthält immer noch erhebliche Mengen von Borstickstoff und Magnesiumsalzen; es wäre wünschenswert ein Verfahren zu finden, diese Beimengungen vom amorphen Bor zu trennen, wodurch man Bortrichlorid weit bequemer und billiger herstellen könnte.

Die weitere Bereitung von Chlorbor, die Reinigung und Destillation desselben wurde genau nach der Vorschrift, die A. Michaelis in seinem ausführlichen Lehrbuch der anorganischen Chemie angibt, ausgeführt. Hauptbedingung einer guten Ausbeute ist möglichst streng jede Feuchtigkeitanziehung in den Apparaten zu vermeiden, zu welchem Zweck noch das rohe Borgemenge vor jedem Gebrauch im Verbrennungsrohre selbst in Wasserstoffstrome getrocknet werden muss.

Ich wandte immer ziemlich weite Verbrennungsröhren an, dieselben wurden aber so angegriffen, dass man sie mehr als einmal nicht anwenden konnte.

Zu bemerken sei noch, dass in dem aus den Ofen herausragenden Teil des Verbrennungsrohrs sich immer beträchtliche Mengen Aluminiumchlorid absetzen, welche bei verengten Röhren zur Verstopfung Anlass geben können. Dieser Nachteil wäre vollständig zu vermeiden, wenn man das Reducieren von Borax nicht in Thon sondern in Graphittiegel vornehmen würde, welches Verfahren von A. Michaelis und P. Becker vorteilhaft angewandt wurde.

Anisylborchlorid, Oxymethylphenylborchlorid.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\BCl_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich zu höchstens 10—15 gr. trockenem Quecksilberdianisyl (welches vorher bei 80° getrocknet war) die berechnete Menge Chlorbor hinzudestillieren lassen. Ein Ueberschuss an Borchlorid ist nicht notwendig, schadet aber auch nicht und es kann der nicht verbrauchte Anteil wieder zurückgewonnen werden. Beim Zutropfen von Borchlorid konnte man schon in der Kälte eine Reaction wahrnehmen, das Rohr wurde warm und das pulvrige Quecksilberdianisyl färbte sich anfangs rosa dann rot bis dunkelbraun. Dies führte zu der Vermutung, dass die genannten Substanzen sich ohne Zuhilfenahme höherer Temperaturen schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig umgesetzt hätten, was sich in der That als richtig erwies.

Ich liess gewöhnlich die, wie angegeben beschickten und zugeschmolzenen Röhren, 6 Stunden stehen, während welcher Zeit ich dieselben öfters schüttelte, wobei nur noch eine schwache Erwärmung hervortrat und schon nach kurzer Zeit der Inhalt der Röhren eine flüssige Consistenz annahm. Nach dem Absetzen konnte man am Boden der Röhren ein schweres Pulver bemerken, während sich darüber eine klare braunrote Flüssigkeit anschichtete. Die Flüssigkeit liess sich sehr gut von dem schweren Pulver abgiessen; ich unterwarf dieselbe der fractionierten Destillation im luftverdünnten Raum, wobei der grösste Teil derselben bei 182° unter einem Druck von 170 mm. überging.

Das Destillat war anfangs farblos, nahm aber nach einiger Zeit eine hellrot-violette Färbung an

und erstarrte nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen Masse, die wieder bei ungefähr 30 ° schmolz. Einmal geschmolzen behält sie bei ruhigem Stehen längere Zeit ihren flüssigen Agregatzustand.

Diese Substanz, die wie die nachfolgende Analyse zeigt reines Anisylborchlorid ist, raucht schwach an der Luft und und zersetzt sich heftig mit Wasser.

Chorbestimmung.

Dieselbe führte ich in der Weise aus, dass ich ganz reines Chlorid in ein gewogenes Stöpselgläschen hereindestillierte und in einer mittelgrossen Stöpselflasche, die bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt war, zersetzte. In der gebildeten Salzsäure wurde das Chlor wie gewöhnlich bestimmt.

0,6746 gr. Substanz lieferte 1,0058 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 37,23	36,88.

Eine vollständige Analyse führte ich mit der durch die Einwirkung von Wasser erhaltenen Anisylborsäure aus (s. unten.).

Die hier erhaltenen Zahlen und die Thatsache, dass der untersuchte pulvrige Rohrinhalt nur aus Quecksilberchlorid bestand, weisen darauf hin, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$(C_6H_4OCH_3)_2Hg + 2\,BCl_2 \cdot Cl = HgCl_2 + 2\,C_6H_4\overset{OCH_3}{\underset{BCl_2}{}}.$$

Anisylborsäure, Oxymethylphenylborsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\B(OH)_2\end{matrix}$$

Anisylborchlorid tropfenweise in kaltes Wasser gegossen, zersetzt sich unter starkem Zischen und Erwärmen, wobei direct die Anisylborsäure als eine weisse krystallinische Masse ausfällt und reichliche Salzsäureentwicklung wahrzunehmen ist. Die Säure ist ausserordentlich leicht in Aether löslich und wird desshalb der wässrigen Flüssigkeit am besten durch Ausschütteln mit demselben entzogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure in fast farblosen glänzenden Krystallen. Dieselben werden durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt und schiessen beim Erkalten in schönen weissen Tafeln an, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Elementaranalyse.

Ich verbrannte mit chromsaurem Blei und kann die Angabe von Councler vollständig bestätigen, dass so alles Bor im Rohr zurückgehalten wird.

I. 0,2282 gr. Substanz lieferte 0,4602 CO_2 und 0,1258 H_2O.

II. 0,3492 gr. Substanz lieferte 0,748 CO_2 und 0,1918 H_2O.

Berechnet:		Gefunden;			
C	55,26	I.	55,00	II.	55,05
H	5,92	I.	6,12	II.	6,09.

Borbestimmung.

Für die quantitative Bestimmung des Bors in organischen Verbindungen existiert bis jetzt nur eine beschränkte Zahl Methoden, die meistens an Zuverlässigkeit viel zu wünschen übrig lassen. Zunächst war es nötig den organischen Rest von dem Bor zu trennen, wozu sich nach vielen resultatlosen Versuchen als beste die folgende Methode ergab.

Die abgewogene Substanz wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf 150° einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Borsäurelösung von dem gebildeten Tribromanisol abfiltriert, und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei die schwache Bromfärbung unter Stickstoffentwicklung vollständig verschwand. Die so erhaltene alkalische Lösung habe ich weiter nach Marignac's Vorschrift behandelt (Zeitschrift für analyt. Chemie I. 405).

0,6774 gr. Substanz lieferten 0,8386 $MgO + B_2O_3$.

Dieses Gemisch wieder gelöst gab nach der Fällung 1,8815 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,6780 MgO, daher als Differenz gefunden 0,1606 B_2O_3, entsprechend 0,050474 Bor.

Berechnet:		Gefunden:
B	7,23	7,45.

Zur Darstellung der Anisylborsäure ist es nicht notwendig von dem destillierten reinen Chlorid auszugeben; ich verfuhr immer derart, dass ich den Rohrinhalt mit trockenem Benzol auszog, wenn nötig filtrierte und auf dem Wasserbade das Benzol abdestillierte. Der Rückstand stellt eine dicke, braunrote Flüssigkeit dar, welche durch vorsichtiges

Eintragen in kaltes Wasser, die Säure als dunkel rosa gefärbte Masse ausscheidet. Wie oben angegeben nimmt man durch Aether alle Säure auf und krystallisiert die nach dem Verdunsten desselben erhaltenen Rückstand unter Anwendung von wenig Tierkohle aus heissem Wasser um, wobei sich nach dem Erkalten der wässrigen Lösung die Säure in ganz reinen Krystallen abscheidet. Aus 20 gr. Quecksilberdianisyl erhielt ich 7—9 gr. Anisylborsäure.

Bei langsamen Erhitzen im Kapilarröhrchen schmilzt diese Verbindung zwischen 201—203 °. Ihre Lösungen verhalten sich gegen Quecksilberchlorid genau wie Phenylborsäure, indem die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\B(OH)_2\end{matrix} + HgCl_2 + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\HgCl\end{matrix} + B(OH)_3 + HCl.$$

Diese Umsetzung geht quantitativ vor sich, daher könnte dieselbe auch als Methode zur Borsäurebestimmung dienen, indem man das überschüssige Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff ausfällt, die gebildete Salzsäure mit Ammoniak abstumpft und weiter genau nach Marignac verfährt.

Die Anisylborsäure löst sich leicht in kaltem Alkohol und heissem Benzol, aus welchen Lösungen sie in durchsichtigen perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisiert. Sie löst sich zerfliesslich leicht in Aether und auch leicht in heissem Wasser, wie schon oben erwähnt wurde. Gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sich die Anisylborsäure vollständig der Phenylborsäure entsprechend, indem sie zuerst einen weissen, dann einen gelben, im überschüssigen Ammoniak löslichen Niederschlag bildet. aber das Silbersalz zu isolieren war mir nicht

möglich. Wahrscheinlich bildet sich anisylborsaures Silber, welches durch eine weiter gehende Reaction sich nach folgender Gleichung zerlegt:

$$2\,C_6H_4{}^{OCH_3}_{BOH}\cdot OAg + 3\,H_2O = Ag_2O + 2\,C_6H_5OCH_3 + 2\,B(OH)_3.$$

Eine Reaction, die auch bei dem phenylborsaurem Silber beobachtet wurde.

Ein Anisylboroxyd, welches durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus der Säure zu erhalten wäre, konnte ich durch Trocknen der letzteren nicht erhalten. Eine gewogene Menge im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet zeigte keine Gewichtsabnahme, während bei 80° im Trockenkasten, dieselbe einen grossen Gewichtsverlust erlitt. Deutlicher Anisolgeruch und Anisoltröpfchen, die am oberen Teil des Wiegeröhrchens sich befanden, deuteten, dass folgender Zerfall eingetreten war:

$$C_6H_4{}^{OCH_3}_{B(OH)_2} = C_6H_5OCH_3 + BO\cdot OH.$$

Auch hier verhält sich diese Verbindung anders wie die Phenylborsäure, welche ausserordentlich leicht ein Oxyd bildet.